

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE BREVETS

**PCT**

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 07 juillet 2000 (07.07.00)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98170
Demande internationale no PCT/FR99/02933	Date de priorité (jour/mois/année) 27 novembre 1998 (27.11.98)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 novembre 1999 (26.11.99)	
Déposant DALBE, Bernard etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

07 juin 2000 (07.06.00)

☐

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection

☒

a été faite

☐

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Kiwa Mpay no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C08L 83/04</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/32694</b>
		(43) Date de publication internationale: 8 juin 2000 (08.06.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02933

(22) Date de dépôt international: 26 novembre 1999 (26.11.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/15160 27 novembre 1998 (27.11.98) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DALBE, Bernard [FR/FR]; 13, allée de Bretagne, F-69005 Lyon (FR). MICHIELS, Sylvie [FR/FR]; 10, rue Honoré de Balzac, F-69200 Venissieux (FR).

(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, Boîte Postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITIONS HARDENING INTO TRANSLUCENT ELASTOMERS AT ROOM TEMPERATURE IN THE PRESENCE OF HUMIDITY

(54) Titre: COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANES DURCISSANT EN ELASTOMERES TRANSLUCIDES DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE

(57) Abstract

The invention concerns organopolysiloxane compositions obtainable by the following successive steps: step 1: reacting (i) at least a linear diorganopolysiloxane reagent A comprising a hydroxyl group at each chain end; (2i) and at least a hydroxyl organopolysiloxane resin B having a weight content of hydroxyl group ranging from 0.1 to 10 %; (3i) with at least a polyalkoxysilane C; step 2: introducing in the medium of step 1 (6i) a mineral filler G based on amorphous silica and (7i) an efficient amount of a catalyst H consisting of at least one titanium organic derivative; step 3: the resulting mixture is subjected to devolatilization carried out at a pressure less than atmospheric pressure.

(57) Abrégé

La présente invention concerne des compositions organopolysiloxanes qui sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, des étapes successives ci-après définies: étape (1) où on fait réagir: (i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne; (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 %; (3i) avec au moins un polyalkoxysilane C; étape (2) où on introduit dans le milieu de l'étape 1: (6i) une charge minérale G à base de silice amorphe et (7i) une quantité efficace d'un catalyseur H consistant dans au moins un dérivé organique du titane; étape 3 au cours de laquelle le mélange de base obtenu, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITIONS ORGANOPOLYSILOXANES  
DURCISSANT EN ELASTOMERES TRANSLUCIDES  
DES LA TEMPERATURE AMBIANTE EN PRESENCE D'HUMIDITE

5           La présente invention a pour objet des compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères adhérents et translucides en couche mince (c'est-à-dire dans un intervalle d'épaisseur allant notamment de 0,3 à 3 mm), en opérant dès la température ambiante (c'est-à-dire dans un intervalle de températures allant de 5°C à 35°C) et en présence  
10 d'humidité.

          Il est connu de préparer des compositions ayant ces propriétés par mélange principalement de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) à groupements terminaux alkoxytes, de charge(s) minérale(s) ne générant pas d'opacité, de silanes substitués par des groupes hydrolysables particuliers, d'agent(s) améliorant l'adhérence et d'un  
15 catalyseur de durcissement (ou de réticulation).

          Des compositions de ce type figurent plus spécialement dans US-A-5.674.936 et US-A-5.698.653. Les compositions conformes à cet art antérieur sont formées par mélange d'un polymère diorganopolysiloxane à groupements terminaux alkoxytes, d'une charge minérale siliceuse, d'un polymère diorganopolysiloxane non réactif à  
20 groupements terminaux trialkylsiloxyles, d'un catalyseur de durcissement à base d'un titanate de tétraalkyle et d'un agent améliorant l'adhérence consistant dans un isocyanurate de tris-1,3,5-(trialkoxysilyl)alkyle (dans le cas de US-A-5.674.936) ou dans un silane époxydé (dans le cas de US-A-5.698.653).

          Les compositions conformes à cet art antérieur nécessitent impérativement l'emploi  
25 dès le départ d'un polymère diorganopolysiloxane déjà fonctionnalisé (comprenant au moins deux groupements alkoxyte à chaque extrémité de chaînes), lequel est obtenu en faisant réagir, dans une étape préalable séparée, un tri- ou un tétraalkoxysilane sur un polymère diorganopolysiloxane comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaînes, en présence d'un catalyseur. Les compositions conformes à cet art  
30 antérieur nécessitent impérativement encore l'emploi d'un agent améliorant l'adhérence.

          La présente invention a pour but de proposer de nouvelles compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui sont obtenues en partant directement de polymères organopolysiloxanes comportant dans leur structure des groupements hydroxytes.

35           Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes de ce type qui subiront in situ, au cours de leur préparation, une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du

degré maximal de fonctionnalisation accessible et présenteront de ce fait un haut niveau de stabilité au stockage en cartouche.

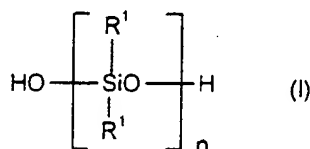
Un autre but encore de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui ne font pas appel obligatoirement à l'emploi d'un agent améliorant l'adhérence et qui permettent d'obtenir, sans emploi d'un pareil agent, des élastomères translucides dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats, en particulier les matières plastiques comme par exemple le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Un autre but encore de la présente invention est de fournir des compositions organopolysiloxanes monocomposantes qui peuvent être préparées en utilisant indifféremment un mode discontinu ("Batch") ou un mode continu.

Il a donc été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, des compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères translucides et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, dans un réacteur fermé unique sous agitation, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes successives 1 à 3 ci-après définies :

- étape 1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :

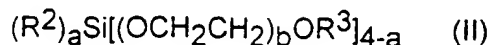
(i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- n a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules  $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 % ;

(3i) avec au moins un polyalkoxysilane C de formule :

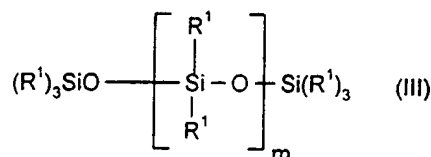


5 dans laquelle :

- le substituant  $R^2$  représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les symboles  $R^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_8$  ;
- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;

10 (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec (3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur D de fonctionnalisation à l'exception de l'utilisation d'un dérivé organique du titane ;

15 (5i) le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :  
 + au moins un alcool aliphatique  $\varepsilon$  en  $C_1$  à  $C_3$  ; et/ou  
 + au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



20

dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

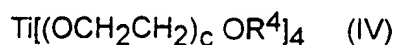
25

- étape 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque,

(6i) une charge minérale G à base de silice amorphe sous la forme d'un solide ;

30 (7i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :

- + des monomères H1 de formule :



35

dans laquelle :

- les substituants  $R^4$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{12}$  ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- 5 - avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle  $R^4$  possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle  $R^4$  possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- + des polymères  $H_2$  découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (IV) dans laquelle le symbole  $R^4$  a la signification précitée avec le
- 10 symbole c représentant zéro ;
- (8i) éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et
- (9i) éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de l'homme de métier, qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications
- 15 dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;
- étape 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Conformément à une disposition préférée de l'invention, on utilise, pour préparer

20 les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 3 à 30 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- 25 - de 0 à 2 parties d'alcool(s) E,
- de 0 à 30 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 2 à 40 parties de charge siliceuse G,
- de 0,3 à 5 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

30 Conformément à une disposition plus préférée de l'invention, on utilise, pour préparer les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 5 à 15 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 3,5 à 7 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- 35 - une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 0 à 1 partie d'alcool(s) E,
- de 5 à 20 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 8 à 20 parties de charge siliceuse G,

- de 0,5 à 3 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

Les substituants  $R^1$  mentionnés ci-avant pour les polymères organopolysiloxanes A et F (facultatifs) comprennent :

- 5 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- 10 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2 yle,
- 15 - les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux  $\beta$ -cyanoéthyle et  $\gamma$ -cyanopropyle.

20 A titre d'exemples concrets de motifs  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  ou  $(R^1)_2SiO$  présents dans les diorganopolysiloxanes hydroxylés A de formule (I) et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs F facultatifs de formule (III), on peut citer :

- $(CH_3)_2SiO$ ,
- $CH_3(CH_2=CH)SiO$ ,
- $CH_3(C_6H_5)SiO$ ,
- 25  $(C_6H_5)_2SiO$ ,
- $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO$ ,
- $NC-CH_2CH_2(CH_3)SiO$ ,
- $NC-CH(CH_3)CH_2(CH_2=CH)SiO$ ,
- $NC-CH_2CH_2CH_2(C_6H_5)SiO$ .

30 Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polymères hydroxylés A de formule (I) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés A de formule (I) peuvent éventuellement comprendre des motifs T

35 de formule  $R^1SiO_{3/2}$  et/ou des motifs  $SiO_2$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères non réactifs F (facultatifs) de formule (III).



Les substituants  $R^1$  des polymères hydroxylés A et des polymères non réactifs F (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radicaux méthyle.

On met en oeuvre des polymères hydroxylés A ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 10.000 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères non réactifs F (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères non réactifs F, quand on les utilise, peuvent être introduits soit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 1, soit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 2, soit à la fois dans l'un et l'autre de ces milieux ; dans ce dernier cas, la fraction de constituant F introduite dans le milieu de l'étape 1 peut être identique ou différente (en termes de nature et/ou de proportions du constituant de chaque fraction) de la fraction de constituant F introduite aussi dans le milieu de l'étape 2. De préférence, le constituant F est introduit en totalité dans le milieu réactionnel de l'étape 1.

Comme exemples de substituants  $R^1$  des résines organopolysiloxanes hydroxylées B qui conviennent ou sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux  $R^1$  de ce type mentionnés nommément ci-avant pour les polymères hydroxylés A et les polymères non réactifs F (facultatifs). Ces résines silicones sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

De préférence, comme exemples de résines utilisables on peut citer les résines organopolysiloxane hydroxylées B ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines TD et MDT hydroxylées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants  $R^1$  sont des radicaux méthyle. Les groupements hydroxyles des résines B peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

S'agissant des polyalkoxysilanes C de formule (II), on peut citer, à titre d'exemples concrets de substituants  $R^2$  qui conviennent ou sont avantageusement utilisés, les mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants  $R^1$

des polymères hydroxylés A et des polymères non réactifs F. Comme exemples de radicaux  $R^3$ , on peut citer les radicaux alkyles en  $C_1$  à  $C_4$ , tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle.

Parmi les polyalkoxysilanes C de formule (III) qui sont utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer ceux ci-après listés :

- Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>
- 10 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH=CH<sub>2</sub>)
- (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH=CH<sub>2</sub>)
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)
- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si[CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub>]
- 15 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)
- Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>
- CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 20 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Les polyalkoxysilanes C de formule (III) utilisés de préférence sont : Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

25 En ce qui concerne le catalyseur D de fonctionnalisation, en présence duquel se déroule la réaction des polymères hydroxylés A et des résines hydroxylées B avec les polyalkoxysilanes C, on peut faire appel en particulier aux composés suivants :

- l'acétate de potassium (cf. US-A-3.504.051),
- les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1.495.011),
- 30 - les carbamates (cf. EP-A-0.210.402),
- la lithine (cf. EP-A-0.367.696),
- la soude ou la potasse (cf. EP-A-0.457.693).

On recommande, dans le cadre de la présente invention, d'utiliser comme catalyseur D la lithine, de formule LiOH ou LiOH, H<sub>2</sub>O. De préférence, elle est utilisée en solution dans au moins un alcool aliphatique E ayant de 1 à 3 atomes de carbone, tel que par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces alcools.

Lorsque un (ou des) alcool(s) est (sont) présent(s) dans le milieu réactionnel, la quantité employée se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 2 parties en poids, et de préférence de 0,2 à 1 partie en poids, pour 100 parties de polymère(s) hydroxylé(s) A.

Par quantité catalytiquement efficace de catalyseur D, on entend une quantité telle  
5 que la vitesse de réaction de fonctionnalisation soit la plus élevée possible, notamment en utilisant  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  comme agent de fonctionnalisation. Dans la plupart des cas, on utilise de 0,001 à 5 moles de catalyseur pour 1 mole de groupements silanols ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) apportés d'une part par le (ou les) polymère(s)  
10 hydroxylé(s) A et d'autre part le (ou les) résine(s) hydroxylée(s) B. Dans le cas préféré faisant appel à la lithine, on utilise de 0,005 à 0,5 moles de  $\text{LiOH}$  pour 1 mole de groupements silanols.

Comme indiqué ci-avant, la charge minérale G est constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent,  
15 c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes, dès lors que cette charge est suffisamment dispersée au sein des compositions selon la présente invention, de manière à atteindre l'objectif souhaitée de translucidité.

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention,  
20 conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices.

On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est  
25 généralement supérieure à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  et, de préférence, comprise entre 100 et  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  ; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des  
30 diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes ou des hexaorganodisilazanes (cf. FR-A-1.126.884, FR-A-1.136.885, FR-A-1.236.005). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 2 à 20 % de leur poids de composés organosiliciques.

En ce qui concerne le catalyseur de durcissement H, on peut mentionner, à titre d'exemples de symboles  $\text{R}^4$  dans les dérivés organiques du titane H1 de formule (IV),  
35 les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

Comme exemples concrets de monomères H1 de formule (IV), peuvent être cités : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate de formule  $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$ . Comme exemples concrets de polymères H2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates monomères, peuvent être cités : les polymères H2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle.

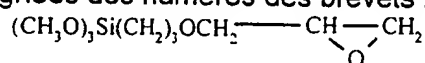
Pour la réalisation de l'invention, comme catalyseur de durcissement, on utilise de préférence les titanates monomères H1 suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes selon la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agent(s) auxiliaire(s) I tel(s) que notamment, pour 100 parties en poids de polymère(s) diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

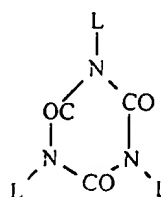
- éventuellement de 0,1 à 10 parties d'un agent d'adhérence I1,
- éventuellement une quantité efficace d'au moins un composé pris dans le groupe formé par des antifongiques I2, des bactéricides I3, des diluants inertes organiques I4 (tels que par exemple : le toluène, le xylène, l'heptane, le "White-Spirit" le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène), des plastifiants I5 appartenant par exemple au groupe des alkylbenzènes de poids moléculaire supérieur à 200 g/mole comprenant un reste alkyle ramifié ou non ayant de 10 à 30 atomes de carbone, des agents thixotropants I6.

De préférence, l'agent d'adhérence I1, quand on en utilise un, est choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux isocyanato, époxy, alkényle et isocyanurate.

A titre illustratif peuvent être cités les composés organosiliciques répondant aux formules ci-après (accompagnées des numéros des brevets les décrivant) :



US-A-4.115.356



où L =  $-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

US-A-3.517.001

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacé éventuellement l'air chassé par un gaz inerte anhydre, par exemple par de l'azote.

5 Pour cette préparation, il est recommandé d'utiliser un appareillage, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, qui permette :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité : dans l'étape 1, les constituants A, B, C, D, E (facultatif) et F (facultatif) ; puis dans l'étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants G, H, F (facultatif) et I (facultatif) ; et
- 10 - d'évacuer dans l'étape 3 les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool E éventuellement utilisé).

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à  
15 crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

Chacune des étapes mise en oeuvre dans cette préparation est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 10 à 110°C. De préférence, chacune des étapes est conduite à une température allant de 15 à 90°C.

L'étape 1 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple  
20 de 10 secondes à 10 minutes) pour réaliser une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible dans les conditions opératoires choisies.

L'étape 2 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 30 minutes) pour arriver à des compositions homogènes.

25 L'étape 3 est conduite généralement sous une pression réduite comprise entre  $20 \cdot 10^2$  Pa et  $900 \cdot 10^2$  Pa, pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour évacuer toutes les matières volatiles.

Les compositions conformes à l'invention sont stables au stockage en l'absence d'eau, durcissant dès la température ambiante en présence d'humidité. Le durcissement  
30 (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse des compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Elles peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiment dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, le PMMA ; les caoutchoucs  
35 naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

- Les compositions conformes à l'invention conduisent, après durcissement, à des élastomères translucides dont l'adhérence est très bonne sur divers substrats et qui présentent de plus l'avantage d'une part de ne pas jaunir au cours du temps sous l'action oxydante de l'air, et d'autre part de ne pas être corrosifs vis-à-vis de métaux ou alliages
- 5 métalliques, comme par exemple l'aluminium, l'acier, le cuivre, le bronze, avec lesquels ils sont en contact ou sur lesquels ils adhèrent.

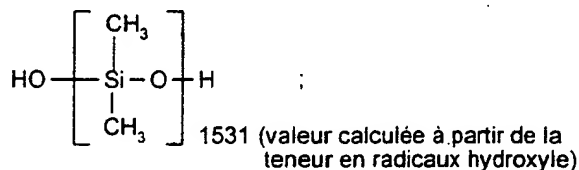
Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter sa portée.

#### 10 EXEMPLE 1

Composition préparée selon un mode discontinu.

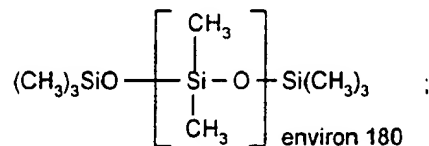
Etape 1 : on introduit dans un malaxeur muni d'une agitation tripale de type papillon, de 2 litres :

- 15 - 670 g d'une huile silicone  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane A de viscosité 135.000 mPa.s à 25°C ayant 0,03 % en poids de radicaux hydroxyle (soit 0,2 g de radicaux OH) ; ce polyorganosiloxane A a pour formule moyenne :



20

- 90 g d'une huile  $\alpha, \omega$ -di(triméthylsiloxyl)polydiméthylsiloxane F de viscosité 1000 mPa.s à 25°C ; ce polyorganosiloxane F a pour formule moyenne :



25

- et 90 g de résine organopolysiloxane hydroxylée B de type MDT ayant 1 % en poids de radicaux hydroxyle (soit 0,9 g de radicaux OH) et constituée de : 4 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ , 71 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 25 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  ; cette résine présente une viscosité de 100 mPa.s à 25°C.

30

L'introduction a lieu dans l'ordre indiqué ci-dessus en opérant à température ambiante (23°C). Une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est agité, à 200 tours/minute, pendant 4 minutes.

Au bout de cette période, on ajoute 30 g de vinyltriméthoxysilane C ; le contenu du malaxeur est agité ensuite, à 200 tours/minute, pendant 2 minutes.

Au bout de cette période, on introduit dans le malaxeur 4 g d'une solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H<sub>2</sub>O) dans du méthanol (soit 0,16 g de lithine LiOH, H<sub>2</sub>O D et  
5 3,84 g de méthanol E), et on laisse réagir sous agitation à 200 tours/minute durant 2 minutes.

Pendant l'étape 1, la température de la masse réactionnelle a varié dans une zone allant de 23°C à 30°C.

10 Etape 2 : au bout de la période précitée, on introduit à la température ambiante (23°C) 100 g de silice de combustion G commercialisée par la Société DEGUSSA sous la marque AEROSIL 200, ayant une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g, traitée par de l'octaméthylcyclotétrasiloxane, cet agent de traitement représentant environ 6 % du poids de la charge traitée ; cette silice traitée est introduite progressivement, sous agitation  
15 variable, sur une période de temps de 18 minutes ; une fois l'introduction terminée, le contenu du malaxeur est ensuite agité, à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

Au bout de cette période, on introduit 13 g de titanate de n-butyle H1, et on agite le contenu du malaxeur à 400 tours/minute, pendant 4 minutes.

Pendant l'étape 2, la température de la masse réactionnelle s'est élevée jusqu'à  
20 atteindre la valeur de 75°C.

Etape 3 : au bout de la période précitée, le contenu du malaxeur est encore agité à 150 tours/minute, à la température où il se trouve (environ 75°C), durant 6 minutes en opérant cette fois sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, de l'ordre de  
25 40.10<sup>2</sup> Pa, puis il est conditionné dans un emballage étanche à l'humidité de l'air et à la vapeur d'eau.

On obtient une composition monocomposante ayant l'aspect d'une pâte homogène, translucide et collante.

On mesure les différentes propriétés, recherchées, mentionnées ci-après :

30

1. Propriétés d'application :

• Temps Hors Collant :

C'est une mesure du temps de réticulation en surface de la composition, à 23°C et  
35 à une humidité relative de 50 %. Ce temps Hors Collant peut généralement être corrélé à plusieurs paramètres importants pour l'utilisateur tels que notamment le temps au bout duquel la surface de la composition n'est pas déformée sous l'effet d'un léger contact avec le doigt ou bien "n'attrape" plus la poussière présente dans l'air environnant.

Cette mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM C 679-87 (révisée en 1992), en utilisant une "masse rectangulaire" de 17 g au lieu de 30 g.

- Indice de jaune :

5 Une fraction de composition est étendue à la râcle sur une surface de façon à réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à 23°C et à une humidité relative de 50 %. Le film ainsi réticulé est ensuite introduit dans une étuve à 100°C pendant 7 jours.

Pour réaliser la mesure d'indice de jaune, on utilise un spectrophotomètre commercialisé par la Société ACS, sous la référence SPECTRO SENSOR II.

10 Le film réticulé, après son séjour dans l'étude, est placé sur le spectrophotomètre. On travaille en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C" (qui représente le rayonnement de la lumière moyenne du jour) et en utilisant une grande ouverture (10° d'angle). Dans ces conditions, on peut calculer un indice de jaune ; il s'agit de l'Indice de  
15 Jaune (1925), défini de la manière suivante :

$$\text{Indice de Jaune (1925)} = \frac{128.X - 106.Z}{Y}$$

où X, Y et Z sont les valeurs trichromatiques de la C.I.E. (Commission Internationale de  
20 l'Eclairage). Plus l'indice est faible, moins l'échantillon est jaune.

- Indice de transparence :

Une autre fraction de composition est étendue à la râcle sur une carte de contraste (commercialisée par la Société ERICHSEN GmbH, sous la référence 2415) de façon à  
25 réaliser un film de 2 mm d'épaisseur. On laisse réticuler le film pendant 7 jours à 23°C et à une humidité relative de 50 %.

Pour mesurer l'indice de transparence, on utilise le spectrophotomètre décrit ci-avant à propos de la mesure d'indice de jaune.

On se place en mode "transparence" et on effectue deux mesures : d'abord sur la  
30 partie blanche de la carte de contraste, puis sur la partie noire de cette dernière. Pour réaliser les mesures, on travaille en réflexion avec l'accessoire dit "illuminant C", avec une ouverture de 10° d'angle. L'indice de transparence est calculé en effectuant le rapport des valeurs Y fond noir/Y fond blanc.



## 2. Propriétés d'adhérence sur PVC (polychlorure de vinyle) :

5 L'autoadhérence de la composition est évaluée en déposant, à partir d'une autre fraction de composition, deux cordons d'environ 5 mm d'épaisseur sur différents supports en PVC. La longueur de chaque support, correspondant à la longueur de chaque cordon déposée, est d'environ 75 mm.

Deux cas peuvent se présenter :

- soit le support PVC est recouvert d'un film de plastique : dans ce cas, on retire ledit film et on effectue immédiatement le dépôt des deux cordons de composition ;
- 10 - soit le support PVC n'est pas recouvert d'un film de plastique : dans ce cas, on nettoie à l'aide d'un chiffon sec le support PVC préalablement à l'application des deux cordons de composition.

Ensuite, on laisse réticuler les cordons pendant 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

15 Puis les supports supportant les cordons sont immergés pendant 4 jours à 23°C dans un bain d'eau distillée à 23°C. Ensuite, on retire les supports du bain et on laisse sécher 24 heures à 23°C, avant d'effectuer le test d'adhérence par pelage.

Ce test s'effectue de la façon suivante :

- + à l'aide d'une lame de rasoir, dégager l'extrémité d'un des cordons sur environ
- 20 10 mm ;
- + le positionner à 120° d'angle par rapport au plan du support ;
- + exercer une traction, à la main, permettant de décoller ou d'arracher le cordon sur environ 50 mm ;
- + renouveler l'opération sur le deuxième cordon ;
- 25 + examiner ensuite les flans d'adhérence sur le support.

S'il n'y a aucun film de composition résiduelle à la surface du support, la rupture est dite adhésive. La composition n'adhère pas sur le support PVC : on notera (-) dans le tableau des résultats correspondants.

30 S'il reste un film continu de composition à la surface du support, la rupture est dite cohésive. La composition adhère bien sur le support PVC : on notera (+) dans le tableau des résultats.

## 3. Propriétés mécaniques :

35 A l'aide d'une râcle, on étale un film de 2 mm d'épaisseur à partir d'une autre fraction de la composition à évaluer.

Dans le cas où l'on désire effectuer des mesures en 6 mm d'épaisseur, on étale une autre fraction de la composition dans une rainure de 6 mm d'épaisseur et de 20 mm de largeur. On arase à l'aide d'une spatule.

Dans tous les cas, on laisse réticuler la composition 7 jours à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

Sur les produits réticulés, on mesure les propriétés suivantes :

5 a) Dureté Shore A :

Les mesures sont effectuées sur la face de la composition ayant réticulé en contact avec l'air. Pour le film de 6 mm, la mesure est effectuée sur une épaisseur, tandis que, pour le film de 2 mm, la mesure est effectuée en superposant 3 épaisseurs de films.

10 Les mesures sont effectuées selon les indications de la norme ASTM-D-2240.

b) Propriétés mécaniques sur film de 2 mm :

On prépare des éprouvettes de type H2 et on effectue les mesures selon les indications de la norme AFNOR-T-46002.

On relève les valeurs suivantes :

- 15
- résistance à la rupture (en MPa), notée R/R ;
  - allongement à la rupture (en %), noté A/R ;
  - module à 100 % d'allongement (en MPa), noté M100.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I donné ci-après.

20 EXEMPLE 2

Composition préparée selon un mode continu.

La composition est préparée selon un mode continu en opérant dans une extrudeuse double-vis fabriquée par la Société WERNER PFLEIDERER. Les vis ont un  
25 diamètre égal à 58 mm et une longueur égale à 192 cm.

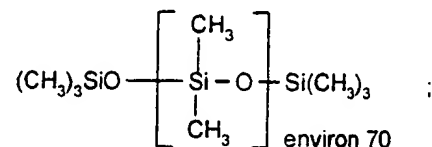
La vitesse de rotation des vis est fixée à 500 tours/minute.

Cette extrudeuse est équipée de 8 zones de régulation de température du fourreau, chaque zone ayant 24 cm de longueur. Les zones 1 à 8 du fourreau sont toutes  
30 soumises à un refroidissement par circulation d'eau à 15°C.

Etape 1 : on introduit dans la zone n° 1 de l'extrudeuse, en opérant à température ambiante (23°C) :

- 53 kg/heure de l'huile silicone  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane A ayant les spécifications données ci-avant à l'exemple 1 ;
- 7,2 kg/heure de la résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant les spécifications  
35 données ci-avant à l'exemple 1 ;

- 7,2 kg/heure d'huile  $\alpha,\omega$ -di(triméthylsiloxyl)polydiméthylsiloxane F de viscosité 100 mPa.s à 25°C, ayant pour formule moyenne :



5

- 0,3 kg/heure de la solution à 4 % en poids de lithine (LiOH, H<sub>2</sub>O) dans du méthanol, qui est décrite ci-avant dans l'exemple 1 ; et
- 2,4 kg/heure de vinyltriméthoxysilane C.

10      Etape 2 : on introduit dans la zone n° 2 de l'extrudeuse, en opérant à température ambiante (23°C), 9 kg/heure de la silice de combustion G ayant les spécifications données ci-avant à l'exemple 1, puis le titanate de n-butyle H1 est introduit dans la zone n° 5 de l'extrudeuse à raison de 1 kg/heure, en opérant à nouveau cette alimentation à température ambiante (23°C).

15      Etape 3 : la matière contenue dans l'extrudeuse est soumise ensuite dans la zone n° 7 de l'appareil à une opération de dévolatilisation conduite sous une pression de l'ordre de 66.10<sup>2</sup> Pa. Le débit de sortie de l'extrudeuse est de 80 kg/heure et la température de la composition qui sort de l'extrudeuse est égale à 80°C.

20      Les différentes propriétés figurent dans le tableau 1 suivant.

25

30

35

TABLEAU 1

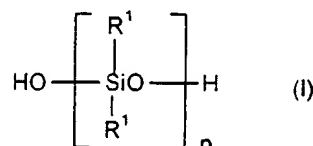
Propriétés	Exemple 1	Exemple 2
Temps Hors Collant (min)	85	120
Indice de Jaune	4,0	4,0
Indice de transparence	12,5	14
Adhérence sur PVC		
PVC u (1)	+	+
PVC Kommerling (2)	+	+
PVC Rehau (3)	+	+
PVC Vêka (4)	+	+
PVC Anglian (5)	+	+
DSA ( 2 mm)	21	17
DSA ( 6 mm)	22	20
R/R ( 2 mm) en MPa	2,4	2,4
A/R ( 2 mm) en %	820	950
M 100 (2 mm) en MPa	0,46	0,35

- 5 (1) PVC mis dans le commerce par la Société INTERPLAST INDUSTRIE sous la dénomination PVC u.
- (2) PVC mis dans le commerce par la Société KOMMERLING sous la dénomination PVC Kommerling.
- (3) PVC mis dans le commerce par la Société REHAU sous la dénomination PVC Rehau.
- 10 (4) PVC mis dans le commerce par la Société VEKA sous la dénomination PVC Vêka.
- (5) PVC mis dans le commerce par la Société ANGLIAN sous la dénomination PVC Anglian.

## REVENDEICATIONS

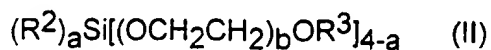
1.- Compositions organopolysiloxanes monocomposantes, stables au stockage en absence d'humidité et réticulant en élastomères translucides et adhérents en présence d'humidité, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, dans un réacteur fermé unique sous agitation, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, des étapes successives 1 à 3 ci-après définies :

- étape 1 : étape de fonctionnalisation au cours de laquelle on fait réagir :
  - (i) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

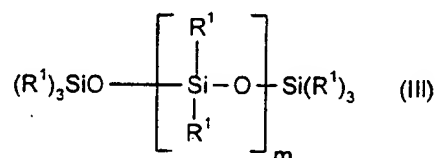
- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- $n$  a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (I) une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- (2i) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules  $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (I), ladite résine ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10 % ;
- (3i) avec au moins un polyalkoxysilane C de formule :



dans laquelle :

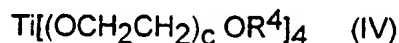
- le substituant  $\text{R}^2$  représente un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les symboles  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$  ;

- a est zéro ou 1 ;
- b représente zéro ou 1 ;
- (4i) en opérant la réaction de (i) et (2i) avec (3i) en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur D de fonctionnalisation à l'exception de l'utilisation d'un dérivé organique du titane ;
- (5i) le milieu réactionnel de l'étape 1 pouvant comprendre en outre :
  - + au moins un alcool aliphatique E en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> ; et/ou
  - + au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F de formule :



dans laquelle :

- les substituants R<sup>1</sup>, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif A de formule (I) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- étape 2 : étape de mélange (ou de "compoundage") au cours de laquelle on introduit dans le milieu de fonctionnalisation de l'étape 1, maintenu sous agitation, dans un ordre quelconque,
  - (6i) une charge minérale G à base de silice amorphe sous la forme d'un solide ;
  - (7i) une quantité efficace d'un catalyseur de durcissement H consistant dans au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :
    - + des monomères H1 de formule :



dans laquelle :

- les substituants R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle R<sup>4</sup> possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle R<sup>4</sup> possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- + des polymères H2 découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (IV) dans laquelle le symbole R<sup>4</sup> a la signification précitée avec le symbole c représentant zéro ;

- (8i) éventuellement au moins un diorganopolysiloxane linéaire non réactif F répondant à la formule (III) mentionnée ci-avant ; et
- (9i) éventuellement au moins un agent auxiliaire I connu de l'homme de métier, qui est choisi généralement, quand on en a besoin, en fonction des applications dans lesquelles les compositions selon la présente invention sont employées ;
- étape 3 : étape de finition au cours de laquelle le mélange de base obtenu, maintenu sous agitation, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

2.- Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'on utilise, pour préparer les compositions organopolysiloxanes monocomposantes, sur la base de 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) hydroxylé(s) A :

- de 3 à 30 parties de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15 parties de polyalkoxysilane(s) C,
- une quantité catalytiquement efficace de catalyseur de fonctionnalisation D,
- de 0 à 2 parties d'alcool(s) E,
- de 0 à 30 parties de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non réactif(s) F,
- de 2 à 40 parties de charge siliceuse G,
- de 0,3 à 5 parties de dérivé(s) organique(s) du titane H, et
- de 0 à 20 parties d'agent(s) auxiliaire(s) I.

3.- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les substituants  $R^1$  des polymères hydroxylés A, des résines hydroxylées B et des polymères facultatifs F sont pris dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone ,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone.

4.- Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que les substituants  $R^1$  sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle

5.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les résines organopolysiloxanes hydroxylées B sont des résines ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q.

5        6.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que, s'agissant des polyalkoxysilanes C de formule (II) :

- les substituants  $R^2$  sont les mêmes radicaux que ceux mentionnés ci-avant dans la revendication 3 pour les substituants  $R^1$  ;
- les radicaux  $R^3$  sont des radicaux alkyles en  $C_1$  à  $C_4$ .

10

7.- Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que les polyalkoxysilanes C de formule (II) sont choisis parmi :  $Si(OC_2H_5)_4$ ,  $CH_3Si(OCH_3)_3$ ,  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ ,  $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$ ,  $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$ ,  $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$ .

15        8.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que l'on utilise comme catalyseur D de fonctionnalisation, la lithine de formule  $LiOH$  ou  $LiOH, H_2O$ .

20        9.- Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que l'on utilise de 0,005 à 0,5 mole de lithine pour 1 mole de groupements silanols apportés d'une part par le (ou les) polymère(s) hydroxylé(s) A et d'autre part par le (ou les) résine(s) hydroxylée(s) B.

25        10.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que la charge minérale G est choisie parmi les silices de précipitation, traitées ou non, sous forme de poudre, les silices de combustion, traitées ou non, sous forme de poudre ou leurs mélanges, les surfaces spécifiques BET de ces silices étant supérieures à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

30        11.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le catalyseur de durcissement H est choisi parmi des dérivés organiques du titane, incluant les monomères  $H1$  de formule (IV) et les polymères  $H2$  découlant de l'hydrolyse partielle des monomères  $H1$ , dans la structure desquels le symbole  $R^4$  est pris dans le groupe formé par les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

35



12.- Compositions selon la revendication 11, caractérisées en ce que le catalyseur de durcissement est choisi parmi les titanates monomères H1 suivants, pris seuls ou en mélange : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle).

5

13.- Elastomères translucides en couche mince allant notamment de 0,3 à 3 mm, adhérent sur divers substrats, obtenus par durcissement, à des températures allant de 5 à 35°C sous l'action de l'humidité, des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

10

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No  
PCT/FR 99/02933

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 367 696 A (RHONE-POULENC) 9 May 1990 (1990-05-09) cited in the application example 7	1-13
Y	US 5 698 653 A (G. M. LUCAS ET AL.) 16 December 1997 (1997-12-16) cited in the application examples 6,7 claims	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2000

Date of mailing of the international search report

28/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoepfner, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent Application No

PCT/FR 99/02933

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 367696	A	09-05-1990	FR 2638752 A	11-05-1990
			AT 111127 T	15-09-1994
			AU 627238 B	20-08-1992
			AU 4396789 A	10-05-1990
			CA 1338063 A	13-02-1996
			DE 68918045 D	13-10-1994
			DE 68918045 T	26-01-1995
			ES 2063835 T	16-01-1995
			JP 1927983 C	12-05-1995
			JP 2182728 A	17-07-1990
			JP 6045698 B	15-06-1994
			US 5079324 A	07-01-1992
US 5698653	A	16-12-1997	EP 0806450 A	12-11-1997
			JP 10087993 A	07-04-1998
			US 5674936 A	07-10-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation internationale No  
PCT/FR 99/02933

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08L83/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 367 696 A (RHONE-POULENC) 9 mai 1990 (1990-05-09) cité dans la demande exemple 7	1-13
Y	US 5 698 653 A (G. M. LUCAS ET AL.) 16 décembre 1997 (1997-12-16) cité dans la demande exemples 6,7 revendications	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hoepfner, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux brevets de familles de brevets

Internationale No

PCT/FR 99/02933

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 367696	A	09-05-1990	FR 2638752 A	11-05-1990
			AT 111127 T	15-09-1994
			AU 627238 B	20-08-1992
			AU 4396789 A	10-05-1990
			CA 1338063 A	13-02-1996
			DE 68918045 D	13-10-1994
			DE 68918045 T	26-01-1995
			ES 2063835 T	16-01-1995
			JP 1927983 C	12-05-1995
			JP 2182728 A	17-07-1990
			JP 6045698 B	15-06-1994
			US 5079324 A	07-01-1992
US 5698653	A	16-12-1997	EP 0806450 A	12-11-1997
			JP 10087993 A	07-04-1998
			US 5674936 A	07-10-1997

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT REÇU 16 JUIN 2000

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire

TROLLET Maurice

Rhodia Services

Direction de la Propriété

Industrielle

Centre de Recherches de Lyon

Boîte Postale 62

F-69192 Saint-Fons Cedex

FRANCE

JUN 2001

Date d'expédition (jour/mois/année) 08 juin 2000 (08.06.00)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98170		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR99/02933	Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 novembre 1999 (26.11.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 27 novembre 1998 (27.11.98)
Déposant RHODIA CHIMIE etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,CN,JP,KP,KR,MA,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,  
HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,  
RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le

08 juin 2000 (08.06.00) sous le numéro WO 00/32694

## RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

## RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

BEST AVAILABLE COPY

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé J. Zahra no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

REÇU 17 JUL. 2000  
PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

INFORMATIONS RELATIVES AUX  
OFFICES ELUS QUI ONT RECU  
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Destinataire:

TROLLET, Maurice  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Centre de Recherches de Lyon  
Boîte Postale 62  
F-69192 Saint-Fons Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

07 juillet 2000 (07.07.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98170

## INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR99/02933

Date du dépôt international (jour/mois/année)

26 novembre 1999 (26.11.99)

Date de priorité (jour/mois/année)

27 novembre 1998 (27.11.98)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,

IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ,

TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Kiwa Mpay

no de téléphone (41-22) 338.83.38

Translation

09/856808

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R 98170	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/02933	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 26 November 1999 (26.11.99)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 27 November 1998 (27.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 83/04		
Applicant RHODIA CHIMIE		

RECEIVED

NOV 16 2001

TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 June 2000 (07.06.00)	Date of completion of this report 29 January 2001 (29.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02933

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-17, as originally filed.  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims. Nos. 1-13, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims. Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

Reference is made to the following documents:

D1: US-A-5 698 653

D2: EP-A-0 367 696

**1. Novelty**

**D1** (cited in the present application, page 1, lines 16-23) describes an organopolysiloxane composition, cross-linkable at ambient temperature, consisting of a polydimethylsiloxane with alkoxy terminal groupings and a viscosity of between 100 and 500,000 cps at 25 °C, a siliceous inorganic filler, a non-reactive diorganopolysiloxane polymer with trialkylsiloxy terminal groupings, a tetraalkyl titanate-based cure catalyst and an epoxy silane used as adhesion promoter.

**D2** (cited in the present application, page 7, line 31) describes a method for preparing diorganopolysiloxanes with alkoxy terminal groupings (1) from straight diorganopolysiloxane having a viscosity from 25 to 1,000,000 mPa-s at 25 °C, including a hydroxy grouping bound to a silicon atom

at each end of the chain thereof (2) with at least one polyalkoxysilane and an effective amount of lithium hydroxide catalyst (page 3, lines 19-35, page 4, lines 19-20) and the use thereof in mono-component organopolysiloxane elastomer compositions (page 6, lines 1-6). Said organopolysiloxane elastomer compositions are obtained by adding an inorganic filler and a titanium-based condensation catalyst to the functionalized polymer (1) (page 6, lines 10 and 18). It should be noted that an adhesion promoter is optional (page 7, lines 51-52).

Therefore, the subject matter of Claims 1-13 differs from said known organopolysiloxane compositions in that the mixture of at least one straight diorganopolysiloxane including a hydroxy grouping at each end with a **hydroxylated organopolysiloxane resin** having between 0.1 and 10% by weight of hydroxy, a polyalkoxysilane and a functionalization catalyst that is not a titanium derivative is not described.

For this reason, the subject matter of Claims 1-13 appears to be novel within the meaning of PCT Article 33(2).

## 2. **Inventive step**

D2 is considered the closest prior art because it solves the same technical problem.

D2 (in particular Example 7), as emphasized in point 1, describes preparing mono-component organopolysiloxane compositions in which, in a first functionalization step, **a straight hydroxy terminal**

**diorganopolysiloxane having a viscosity of 20,000 mPa-s**, a polyalkoxysilane (vinyltrimethoxysilane) and a functionalization catalyst (lithium hydroxide) are reacted, and in a second mixing step, treated silica and a tin-based catalyst are added. The compositions obtained according to D2 have properties identical to those of the claimed compositions. They are stable when stored in the absence of moisture and cross-link into translucent elastomers at room temperature, and have excellent adhesion to various substrates and good mechanical properties.

The subject matter of the present application differs from D2 (in particular Example 7) by virtue of the use of at least one B hydroxylated organopolysiloxane resin having between 0.1 and 10% by weight of hydroxy groupings, and by virtue of the use of an alkyl titanate catalyst.

However, using a titanium-based catalyst is suggested in D2 and a devolatilization step at a pressure lower than atmospheric pressure is also described (page 5, line 58) and therefore does not contribute to an inventive step.

An inventive step can be acknowledged only if it has been clearly established that the feature of the composition that is different from D2, namely the use of a hydroxylated organopolysiloxane resin constituting 0.1 to 10% by weight, leads to unexpected properties in the composition.

For this reason, the subject matter of Claims 1-13 does not involve an inventive step (PCT Article

33(3)).

3. **Industrial applicability**

The subject matter of Claims 1-13 is considered industrially applicable (PCT Article 33(4)).

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. In light of the description, page 10, line 7, it appears that the compositions as claimed must be prepared in the absence of moisture and that this is an essential feature of Claim 1 (PCT Article 6).
2. Regarding the various steps for carrying out the preparation as claimed, it appears from the description, page 10, line 17, that the temperature in each of the steps is between 10 and 110 °C and is thus an essential feature of Claim 1 (PCT Article 6).
3. It appears from the description, page 10, line 19, that step 1 is such that the functionalization must be complete. However, as worded, step 1 does not contain any feature enabling the degree of functionalization to be determined (PCT Article 6).

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98170	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/02933	Date du dépôt international (jour/mois/année) 26/11/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 27/11/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L83/04		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 07/06/2000	Date d'achèvement du présent rapport 29.01.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Scheuer, S N° de téléphone +49 89 2399 8321 

# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR99/02933

## I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

### Description, pages:

1-17                      version initiale

### Revendications, N°:

1-13                      version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,            feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02933

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-13
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :  
**voir feuille séparée**

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-5,698,653

D2: EP-A-0,367,696

**1. Nouveauté:**

**D1** (cité dans la présente application page 1 lignes 16-23) décrit une composition organopolysiloxane, réticulable à température ambiante, constituée par un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux alkoxy de viscosité à 25°C comprise entre 100 et 500000 cps, d'une charge minérale siliceuse, d'un polymère diorganopolysiloxane non réactif à groupements terminaux trialkylsiloxyles, d'un catalyseur de durcissement à base d'un titanate de tétraalkyle et d'un silane époxydé utilisé comme agent améliorant l'adhérence.

**D2** (cité dans la présente application page 7 ligne 31) décrit un procédé de préparation de diorganopolysiloxanes à groupements terminaux alkoxy (1) à partir de diorganopolysiloxane linéaire ayant une viscosité de 25 à 1000000 mPa.s à 25°C comprenant un groupement hydroxy lié à un atome de silicium à chaque extrémité de sa chaîne (2) avec au moins un polyalkoxysilane et une quantité efficace de catalyseur la lithine (page 3 lignes 19-35, page 4 lignes 19-20) et leur utilisation dans des compositions élastomères organopolysiloxanes mono composantes (page 6 lignes 1-6). Ces compositions élastomères organopolysiloxanes sont obtenues en ajoutant au polymère fonctionalisé (1) une charge minérale et un catalyseur de condensation à base de titane (page 6 lignes 10 et 18). Il est à noter que la présence d'un agent améliorant l'adhérence est optionnelle (page 7 lignes 51-52).

Par conséquent, l'objet des revendications 1-13 diffère de ces compositions organopolysiloxanes connues en ce que le mélange d'au moins un diorganopolysiloxane linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité avec **une résine organopolysiloxane hydroxylée** de teneur pondérale en hydroxy allant de 0,1 à 10%, un polyalkoxysilane et un catalyseur de fonctionnalisation qui ne soit pas un dérivé du titane n'est pas décrit.

De ce fait l'objet des revendications 1-13 semble être nouveau au sens de l'Article 33(2) PCT.

## **2. Activité Inventive:**

D2 est considéré comme représentant l'état de la technique le plus proche car il résoud le même problème technique.

D2 (en particulier l'exemple 7), tel que souligné sous le point 1, décrit la préparation de compositions organopolysiloxanes monocomposantes où l'on fait réagir dans une première étape de fonctionnalisation **un diorganopolysiloxane linéaire à terminaisons hydroxyle ayant une viscosité de 20000 mPa.s**, un polyalkoxysilane (vinyltriméthoxysilane) et un catalyseur de fonctionnalisation (la lithine), puis dans un deuxième étape de mélange on ajoute de la silice traitée et un catalyseur à base d'étain.

Les compositions obtenues selon D2 présentent des propriétés identiques à celles de des compositions revendiquées, elles sont stables au stockage en absence d'humidité et réticulent à température ambiante en élastomères translucides, et présentent une excellente adhérence sur différents substrats et de bonnes propriétés mécaniques.

L'objet de la présente application diffère de D2 (en particulier l'exemple 7) dans l'utilisation d'au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10% et également dans l'utilisation d'un catalyseur le titanate d'alkyles.

Or l'utilisation d'un catalyseur à base de titane est suggérée dans D2 et une étape de dévolatisation sous une pression inférieure à la pression atmosphérique est également

décrite (page 5 ligne 58) et ne peuvent donc contribuer à la présence d'une activité inventive.

La présence d'une activité inventive ne peut être reconnue que s'il est établi clairement que la caractéristique distinctive de la composition par rapport à D2, à savoir l'utilisation d'une résine organopolysiloxane hydroxylée de teneur pondérale 0,1 à 10%, conduit à des propriétés inattendues de la composition.

De ce fait, l'objet des revendications 1-13 ne présente pas d'activité inventive au sens de l'Article 33(3) PCT.

### **3. Application Industrielle:**

L'objet des revendications 1-13 est considéré comme susceptible d'application industrielle (Art.33(4) PCT).

### **Concernant le point VIII**

#### **Observations relatives à la demande internationale**

1. Il apparaît au vu de la description page 10 ligne 7 que la préparation des compositions telles que revendiquées s'effectuent impérativement en absence d'humidité, et représente une caractéristique essentielle de la revendication 1 (Art.6 PCT).

2. Concernant les différentes étapes de mise en oeuvre de la préparation telle que revendiquée, il apparaît de la description page 10 lignes 17 que la température dans chacune des étapes se situe entre 10 et 110°C et représente de ce fait une caractéristique essentielle de la revendication 1 (Art.6 PCT).

3. Il apparaît de la description page 10 ligne 19 que l'étape 1 est telle que la fonctionnalisation doit être complète cependant telle que formulé l'étape 1 ne contient aucune caractéristiques permettant de contrôler le degré de fonctionnalisation. (Art.6 PCT).

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>R 98170</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 99/ 02933</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>26/11/1999</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>27/11/1998</b>
Déposant <b>RHODIA CHIMIE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

#### 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.
2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

#### 4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

#### 5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☒ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

#### 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

## Cadre III TEXTE DE L'ABREGE (suite du point 5 de la première feuille)

La présente invention concerne des compositions organopolysiloxanes qui sont susceptibles d'être obtenues par mise en oeuvre, des étapes successives ci-après définies:

- . étape 1 où on fait réagir : (1) au moins un diorganopolysiloxane linéaire réactif A comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne ; (21) et au moins une résine organopolysiloxane hydroxylée B ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10% ; (31) avec au moins un polyalkoxysilane C;
- . étape 2 où on introduit dans le milieu de l'étape 1 : (61) une charge minérale G à base de silice amorphe et (71) une quantité efficace d'un catalyseur H consistant dans au moins un dérivé organique du titane ;
- . étape 3 au cours de laquelle le mélange de base obtenu, est soumis à une opération de dévolatilisation effectuée sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

/FR 99/02933

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L83/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 367 696 A (RHONE-POULENC) 9 mai 1990 (1990-05-09) cité dans la demande exemple 7	1-13
Y	US 5 698 653 A (G. M. LUCAS ET AL.) 16 décembre 1997 (1997-12-16) cité dans la demande exemples 6,7 revendications	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patatlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hoepfner, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PT/FR 99/02933

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 367696	A	09-05-1990	FR 2638752 A	11-05-1990
			AT 111127 T	15-09-1994
			AU 627238 B	20-08-1992
			AU 4396789 A	10-05-1990
			CA 1338063 A	13-02-1996
			DE 68918045 D	13-10-1994
			DE 68918045 T	26-01-1995
			ES 2063835 T	16-01-1995
			JP 1927983 C	12-05-1995
			JP 2182728 A	17-07-1990
			JP 6045698 B	15-06-1994
			US 5079324 A	07-01-1992
<hr/>				
US 5698653	A	16-12-1997	EP 0806450 A	12-11-1997
			JP 10087993 A	07-04-1998
			US 5674936 A	07-10-1997
<hr/>				



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

L

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

TROLLIET, Maurice  
Rhodia Services  
Direction de la Propriété Industrie  
Centre de Recherches de Lyon  
F-69192 Saint-Fons Cedex  
FRANCE

## PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE  
INTERNATIONAL  
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition  
(jour/mois/année) 29.01.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
R 98170

**NOTIFICATION IMPORTANTE**

Demande internationale No.  
PCT/FR99/02933

Date du dépôt international (jour/mois/année)  
26/11/1999

Date de priorité (jour/mois/année)  
27/11/1998

Déposant  
RHODIA CHIMIE et al.

**REÇU 31 JAN. 2001**

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.


#### 4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen  
préliminaire international

 Office européen des brevets  
D-80298 Munich  
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Hardy Magliano, N

Tél. +49 89 2399-8151

